

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AE

(11)Publication number : 05-004868

(43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/48

B28B 1/30

C04B 35/64

(21)Application number : 03-153053

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1991

(72)Inventor : OSAKA SHIGEMI

HATA KAZUO

AIKAWA NORIKAZU

(54) COMPOSITION FOR ZIRCONIA GREEN SHEET, ZIRCONIA GREEN SHEET THEREFROM, ZIRCONIA SHEET PRODUCED FROM THE SAME AND PRODUCTION OF ZIRCONIA SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title large-sized, thin dense zirconia sheet virtually zero in the gas permeability in its thickness direction.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) zirconium oxide powder 0.05-0.5 $\mu$ m in crystallite size containing at least one kind of compound selected from cerium oxide, yttrium oxide, magnesium oxide and calcium oxide, (B) a binder and (C) a solvent. This composition is molded into a sheet to obtain the second objective zirconia green sheet, which is then calcined on a floor plate at 1200-1700° C, thus giving the third objective zirconia sheet.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3183906

[Date of registration] 27.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3183906号

(P3183906)

(45) 発行日 平成13年 7 月 9 日 (2001. 7. 9)

(24) 登録日 平成13年 4 月 27 日 (2001. 4. 27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/48  
35/64

C 0 4 B 35/48  
35/64

C  
G

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-153053

(22) 出願日 平成 3 年 6 月 25 日 (1991. 6. 25)

(65) 公開番号 特開平5-4868 ✓

(43) 公開日 平成 5 年 1 月 14 日 (1993. 1. 14)

審査請求日 平成 9 年 6 月 20 日 (1997. 6. 20)

(73) 特許権者 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 大坂 重美

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒 触媒研究所内

(72) 発明者 秦 和男

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒 触媒研究所内

(72) 発明者 相川 規一

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒 触媒研究所内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外 2 名)

審査官 武重 竜男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニアシート

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A)酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも 1 種を含有する酸化ジルコニウム粉体、(B)バインダーおよび(C)有機溶剤からなり、該酸化ジルコニウム粉体(A)の結晶子径が 0. 0 5 ~ 0. 5  $\mu$ m の範囲にあるジルコニアグリーンシート用組成物をシート状に成形した後、これを焼成用敷板上に置き、1 2 0 0 ~ 1 7 0 0 °C の範囲で焼成したシート状焼結体であって、厚さが 0. 1 ~ 1 mm、シート平面の面積が 2 0 0  $\text{cm}^2$  以上であり、且つ、常温で空気、酸素あるいは窒素を用いてガス透過率測定装置で測定される厚さ方向のガス透過率がゼロであることを特徴とする緻密質のジルコニアシート。

【請求項 2】 燃料電池の固体電解質膜用として使用さ

2

れるものである請求項 1 に記載のジルコニアシート。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は大型サイズで薄肉のジルコニアシートに関し、特に緻密質であって、機械部材や建築部材、固体電解質膜などとして好適に使用することのできるジルコニアシートに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 ジルコニアは、その優れた機械的強度、10 韌性、耐摩耗性、耐薬品性、耐蝕性などにより、板状やシート状に成形したものは、構造用材料、刃物、コンデンサー材料焼成用のセッターなどに、またその優れた酸素イオン伝導性により、酸素センサー、湿度センサーなどの固体電解質膜として使用されている。更に近年では、燃料電池用の固体電解質膜としても検討されてい

る。

【0003】板状やシート状のセラミックスは、プレス法、押出し成形法、鋳込み泥しょう法、ドクターブレード法などによって製造されているが、厚さが2mm以下、特に1mm以下のセラミックグリーンシートの製造には、ドクターブレード法が一般に採用されている。

【0004】ドクターブレード法によるセラミックシートは、グリーンシートを汎用のアルミナ80%程度の多孔質焼成用敷板上に置き、さらにこの敷板を棚段状に組上げて、バッチ式あるいは連続的に焼成することにより得ている。この場合、グリーンシートが焼成中に収縮し、敷板と摩擦を起こして変形したり、傷がついてしまうことがある。このため、摩擦抵抗などを低減する目的でセラミック粉末を敷き詰めた敷板上にグリーンシートを載せて焼成している。

【0005】現在製造されているジルコニアシートの最大寸法は約140mm角程度であり、これは99%以上のアルミナ質からなる緻密な焼成用敷板（製造可能最大寸法：200mm角）を用いて焼成されている。更に大きなジルコニアシートを製造しようとする場合は、300～600mm角の大きさまで製造可能な上記多孔質敷板を用いなければならない。

【0006】一方、ファインセラミック原料として使用されるジルコニア粉体の結晶子径は、アルミナ粉体などと比較してかなり小さく、その結果、ジルコニア粉体の比表面積はアルミナ粉体などと比較して大きい。このため、ジルコニア粉体を原料とする成形体を製造する場合は、アルミナを原料とする場合に比べて、バインダーを多量使用しなければならない。しかもドクターブレード法では、スラリーの流動性や常圧での成形性を確保するため、他の成形法に比べて多量のバインダーが使用されるので、アルミナなどに比べて焼成収縮率が大きく、焼上がり状態でシート面にうねりや反りが入り易い傾向があり、こうした傾向はシートが大きくなればなるほど顕著となる。

【0007】また、上記ジルコニアグリーンシートを焼成してジルコニアシート、特に大型で高強度の緻密質ジルコニアシートを製造しようとする場合には、上記の汎用多孔質敷板を使用しなければならず、(1)焼成用敷板は多孔質であるため、シート面に傷が発生し易い、(2)滑りを良くするために、セラミック粉末を敷き詰めた敷板を用いてグリーンシートを焼成する場合、作業性が悪くなると共にセラミック粉末がシート表面に固着し易くなる、(3)汎用の多孔質敷板はシリカなどを多く含んだ組成のものが多く、焼成中にシリカや不純物成分が移動してジルコニアシートを汚染する可能性がある、などの問題があり、おおよそ140mm角以上、特に200mm角以上の大型シートを歩留りよく製造することは困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、製造条件を工夫することにより、薄肉且つ大型サイズで高強度を有し、ガス透過率の小さい緻密質のジルコニアシートを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成することのできた本発明にかかるジルコニアシートとは、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種を含有する酸化ジルコニウムを主たる構成成分とするシート状焼結体であって、厚さが0.1～1mm、シート平面の面積が200cm<sup>2</sup>以上で、厚さ方向のガス透過率が実質的にゼロであるところに要旨を有している。

【0010】本発明にかかる上記緻密質のジルコニアシートは、(A)酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種を含有する酸化ジルコニウム粉体、(B)バインダーおよび(C)有機溶剤からなり、該酸化ジルコニウム粉体(A)の結晶子径が0.05～0.5μmの範囲にあるジルコニアグリーンシート用組成物をシート状に成形した後、これを焼成用敷板上に置き、1200～1700℃の範囲で焼成することによって得られるもので、該緻密質のジルコニアシートは、燃料電池用の固体電解質膜用として優れた性能を発揮する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【0012】本発明のジルコニアシートの形状には特に制限はなく、正方形、長方形、円形などいずれでもよい。しかしその寸法については、本発明により薄肉で大型サイズのジルコニアシートが製造可能であり、ここにいる大型サイズのジルコニアシートとは、シート平面の面積が200cm<sup>2</sup>以上で、例えば正方形の場合、一辺が14～15cm以上、長方形の場合、長辺が20cm、短辺が10cm以上など、円形の場合、16cmφ以上であり、その厚みは0.1～1mm、好ましくは0.2～0.5mmの薄肉シートである。

【0013】本発明のジルコニアシートは、厚さ方向のガス透過率がゼロの緻密質ジルコニアシートであり、ここにいる厚さ方向のガス透過率がゼロの緻密質とは、常温で空気、酸素あるいは窒素を用いてガス透過率測定装置で測定した値がゼロである緻密質シートのことをいう。

【0014】本発明のジルコニアシートの製造に使用する酸化ジルコニウム粉体（成分(A)）は、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種を所定量含有してなる部分安定化酸化ジルコニウム粉体もしくは完全安定化酸化ジルコニウム粉体である。

【0015】上記酸化ジルコニウム粉体中に含有される酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムお

よび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種の酸化物の量は、安定化の程度、酸化物の種類などによって変わるので一概に特定できないが、通常は、酸化ジルコニウムに対して2〜20モル%の範囲であり、例えば酸化イットリウムの場合は2〜10モル%の範囲で使用するのが好適である。

【0016】成分(A)の酸化ジルコニウム粉体の結晶子径は、0.05〜0.5 $\mu$ m、好ましくは0.06〜0.3 $\mu$ m、より好ましくは0.1〜0.2 $\mu$ mである。結晶子径が0.05 $\mu$ mを下回る微小な粉体を用いた場合は、ジルコニアシート製造用の前駆体となるジルコニアグリーンシート作製のためにバインダーを多量使用しなければならず、焼成時の収縮率が大きくなって、得られるジルコニアシートに反りやうねりが発生し易くなり好ましくない。一方、結晶子径が0.5 $\mu$ mを上回る粉末を用いた場合は、バインダーの使用量は少なくても、焼結性が悪くなって緻密なジルコニアシートが得られ難くなるので好ましくない。

【0017】成分(A)の酸化ジルコニウム粉体は、例えば、ジルコニウム化合物、およびイットリウム、セリウム、マグネシウムおよびカルシウムから選ばれる少なくとも1種の化合物を含む混合水溶液にアンモニア水を加えて連続流通式で中和共沈反応させる際に、反応時の溶液pHを7.5〜12.5の範囲、好ましくは8〜9.5の範囲で一定に保ちながら連続的に中和共沈反応を行うことにより沈澱を形成させ、この沈澱物を分離、乾燥してジルコニア水和物を得、この水和物を800〜1300 $^{\circ}$ Cの範囲、好ましくは1000〜1200 $^{\circ}$ Cの範囲で焼成する方法によって得ることができる。上記ジルコニウム化合物、イットリウム化合物、セリウム化合物、マグネシウム化合物およびカルシウム化合物としては、それらの炭酸塩、水酸化物等の如く、焼成により酸化物となり得る化合物を使用することができる。

【0018】また、成分(A)の酸化ジルコニウム粉体は、所望の部分安定化ジルコニウム粉体または完全安定化ジルコニウム粉体の組成となるように、酸化ジルコニウム粉体に所定量の酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種の酸化物粉体を添加・混合して調製することもできる。

【0019】なお、一般に、酸化ジルコニウム粉体の特性項目として、平均粒子径がよく用いられているが、この粒子径とは、結晶子が微小なためファンデルワールス力などによって凝集した2次粒子のことであり、これは解砕処理などによって実質的に結晶子(1次粒子)に解膠できるものである。本発明における「結晶子径」とは上記1次粒子の平均径を、また「平均粒子径」とは上記2次粒子の平均径を意味する。

【0020】本発明においては、上記成分(A)の酸化ジルコニウム粉体にバインダー(成分(B))および有機溶

媒(成分(C))、更には、必要に応じて分散剤、可塑剤などを配合し、通常のボールミル法などの手段により均一に混合してスラリー化し、ジルコニアグリーンシート用組成物を調製する。

【0021】成分(B)のバインダーの種類は特に制限がなく、一般に使用される有機または無機バインダーから適宜選択して使用することができる。有機バインダーとしては、例えばエチレン系共重合体、スチレン系共重合体、アクリレートおよびメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、マレイン酸系共重合体、ビニルブチラール樹脂、ビニルアセタール樹脂、ビニルホルマール樹脂、ビニルアルコール樹脂、ワックス類、エチルセルロースなどのセルロース類などを用いることができる。これらのうち、グリーンシートの成形性や強度、焼成時の熱分解性などの点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの、炭素数10以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類、およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルプロピルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの、炭素数20以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類から選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリレートモノマーと、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、モノイソプロピルマレエートなどのマレイン酸半エステルなどのカルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種とを共重合せしめて得られる、数平均分子量が20,000〜200,000、より好ましくは50,000〜100,000の範囲の(メタ)アクリレート系共重合体が好ましく使用される。これら有機バインダーは単独でも、あるいは2種以上混合して使用することもできる。

【0022】また、無機バインダーとして、ジルコニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾルなどを単独または混合して使用することができる。

【0023】成分(B)のバインダーの使用量は、成分(A)の酸化ジルコニウム粉体100質量部に対して10〜30質量部であり、好ましくは15〜20質量部である。バインダーの使用量が10質量部未満では、グリーンシートの強度や柔軟性が不十分となり、また30質量部を超えると、スラリーの粘度調整が困難になると共に、焼成後のシートに反りやうねりが生じ易くなる。

【0024】成分(C)の有機溶媒としては、使用する成分(B)として用いるバインダーの溶解性に応じて好適な有機溶剤が選択される。有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノールなどのアルコール類、アセトン、2-

ブタノンなどのケトン類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類などから適宜選択される。これらの有機溶剤は、単独でも、あるいは2種以上混合して使用することもできる。

【0025】有機溶剤の使用量は、上記スラリー、すなわちジルコニウムグリーンシート用組成物の粘度との関係において適宜決定すればよいが、通常は、スラリーの粘度が、好ましくは20～200ポイズ、特に好ましくは50～100ポイズの範囲となるように有機溶剤の使用量を決定するのがよい。

【0026】上記スラリーの調製に当たっては、成分(A)のジルコニア粉体の解膠や分散を良くするため、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウムなどの高分子電解質；クエン酸、酒石酸などの有機酸、イソブチレンまたはスチレンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩あるいはアミン塩、ブタジエンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩などからなる分散剤；グリーンシートに柔軟性を付与するためのフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどのフタル酸エステル類、プロピレングリコールなどのグリコール類やグリコールエーテル類からなる可塑剤；などを必要に応じて添加することができる。

【0027】通常のボールミル法によるスラリーの調製を一例として説明すれば、ボールミルに成分(A)の酸化ジルコニウム粉体、成分(B)のバインダーおよび成分

(C)の有機溶剤、更には、必要に応じて分散剤、界面活性剤、消泡剤、湿潤剤、可塑剤などを同時に投入し、あるいはジルコニア粉体と有機溶剤、更には必要に応じて分散剤をボールミルに投入して予備分散させた後、バインダー、更に必要に応じて界面活性剤、消泡剤、可塑剤などを投入し、好ましくは1時間以上、より好ましくは12時間以上分散・混合してスラリーを得る。

【0028】このようにして得られたジルコニアグリーンシート用組成物を通常の塗布法、例えばドクターブレード法などによってポリエチレンテレフタレート(PET)などの高分子フィルム上にキャストした後、乾燥してジルコニアグリーンシートを調製する。このジルコニアグリーンシートの厚さは、目的とするジルコニアシートの厚さを考慮して、0.1～2mmの範囲内とするのが好適である。

【0029】このようにして得られたジルコニアグリーンシートは、本発明で意図する大型サイズのジルコニアシートを製造するため、300～600mm角の大きさの汎用の焼成用敷板、例えば多孔質アルミナ板上に置いて1200～1700℃の温度範囲で焼成する。

【0030】本発明においては、前記した多孔質敷板の使用に伴うシート面の損傷などの問題を回避するため、ジルコニアグリーンシートと焼成用敷板との間に、平均

粒子径1μm以上のアルミナ粉体、このアルミナ粉体100質量部当り5～20質量部の範囲のバインダーおよび溶剤を含有するスラリーをシート状に成形したアルミナグリーンシートを挟んで焼成することが好ましい。

【0031】このアルミナ含有スラリーは、前記酸化ジルコニウム含有スラリー、すなわちジルコニアグリーンシート用組成物の調製と同様の方法により調製することができる。バインダーとしては、有機または無機バインダーのいずれも使用することができるが、特に酸化ジルコニウム含有スラリーの調製に使用したのと同じ有機バインダーを使用するのが好ましい。これは、アルミナグリーンシート中に含まれるバインダーの熱分解の経時変化を、ジルコニアグリーンシートのそれに一致させることにより、得られるジルコニアシートにひびや反りが発生するのを防止し、平坦なシートが得られ易くするためである。

【0032】また、アルミナ含有スラリーの調製に使用する溶剤としては、酸化ジルコニウム含有スラリーの調製用として例示したものを使用することができる。

【0033】上記アルミナ含有スラリーの調製に使用するアルミナ粉体の平均粒子径は1μm以上、好ましくは3～100μmである。この範囲の平均粒子径を有するアルミナ粉体を使用する理由は、アルミナ粉体の焼結温度を酸化ジルコニウム粉体のそれより高くしてアルミナ粉体の収縮によるジルコニアシートへの影響を無視できるようにし、またアルミナ含有スラリーの調製に使用するバインダー量を少なくするためである。アルミナ粉体の平均粒子径が1μm未満では、結晶粒径が0.05～0.5μmの酸化ジルコニウム粉体が焼結のために収縮する温度域と、アルミナ粉体が焼結のために収縮する温度域とが大きく重なり、得られる緻密質ジルコニアシートに反りやしわ、うねりなどが生じ易くなるので好ましくない。

【0034】アルミナ含有スラリーを調製する際のバインダーの好ましい使用量は、アルミナ粉体100質量部当り5～20質量部、より好ましくは8～15質量部である。

【0035】アルミナグリーンシートの成形は、ジルコニアグリーンシートの成形と同様の方法で行なえばよいが、薄肉・大型サイズのジルコニアシート作製のためには、ジルコニアグリーンシートよりも薄く、厚さが0.05～0.2mm程度のグリーンシートとするのが好ましい。

【0036】アルミナグリーンシートを用いてジルコニアシートを製造する際の、アルミナグリーンシートとジルコニアグリーンシートとの具体的な配置方法を図1～3に示す。

【0037】図1に示す方法においては、敷板1の上にアルミナグリーンシート2を置き、その上にジルコニアグリーンシート3を置いて焼成する。図2に示す方法に

10

20

30

40

50

においては、敷板1の上にアルミナグリーンシート2を置き、その上に複数枚（図では2枚）のジルコニアグリーンシート3を置いて焼成する。また、図3に示す方法においては、敷板1の上にアルミナグリーンシート2とジルコニアグリーンシート3とを交互に複数枚（図ではアルミナグリーンシート2が3枚、ジルコニアグリーンシート3が2枚）置いて焼成する。

【0038】このように配置したアルミナグリーンシートとジルコニアグリーンシートとは、通常の焼成装置、例えば電気炉またはガス炉内で、例えば0.1~10℃/分の昇温速度で昇温した後、1200~1700℃、好ましくは1400~1600℃の温度範囲に0.5時間以上保持して焼成する。この時、脱脂工程として、0.1~5℃/分程度、好ましくは0.5~2℃/分程度の昇温速度で昇温する工程を設けると、ひびや割れのない薄肉・大型サイズで且つ緻密質のジルコニアシートが得られる。

【0039】本発明の薄肉で大型サイズのジルコニアシートは、機械的強度、対衝撃性、繰り返し熱負荷などの諸特性に優れ、また厚さが1mm以下の薄膜であるため、セラミック製品、コンデンサー材料、焼結金属焼成用のセッター、窯道具あるいは耐火断熱材、壁材、プラスチック製品のカバー材、定盤、さらには燃料電池用固体電解質膜などとして使用することができる。特に、本発明のジルコニアシートは、通常の高密度ジルコニアセラミックスの欠点である、重くて熱容量が大きい点を克服することができ、ジルコニアの特性を利用した様々の用途に使用することができる。

【0040】

【効果】本発明のジルコニアシートは、薄肉且つ大型サイズであり、しかも、常温で空気、酸素あるいは窒素を用いてガス透過率測定装置で測定される厚さ方向へのガス透過率がゼロである緻密質なジルコニアシートであり、このシートは、うねりや反りがなく平坦な表面をしており、また薄型・軽量で、ジルコニア本来の優れた機械的強度などの特性を有しており、特に燃料電池用の固体電解質膜用として優れた性能を発揮する。

【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0042】実施例1

3モル%の酸化イットリウムを含む結晶子径0.12μmのジルコニア粉体100質量部に、エチルアクリレート、ラウリルアクリレートおよびメタクリル酸からなる混合モノマーを重合させて得たアクリル系共重合体バインダーを固形分で18質量部および有機溶剤としてトルエン/メチルエチルケトン（1/1質量比）50質量部を加えてボールミルにより混練しスラリーを得た。このスラリーを脱気し粘度調整した後、ドクターブレード法によりシート状に成形し、100℃で1時間

乾燥してジルコニアグリーンシート[A]を得た。

【0043】別に、平均粒子径2μmのアルミナ粉体100質量部に、上記と同じバインダーを固形分として15質量部およびトルエン/メチルエチルケトン（1/1質量比）混合溶剤40質量部を加え、以下、上記と同様に0.1mm厚のアルミナグリーンシート[B]を得た。

【0044】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に400mm角のアルミナグリーンシート[B]を載せ、さらにその上にジルコニアグリーンシート[A]を重ねて電気炉内で1500℃にて2時間焼成した。得られたジルコニアシートは、厚さが0.25mm、サイズが230mm角でしわや反りのない平坦なシートであった。

【0045】このジルコニアシートについて、空気を用いてガス透過率を測定したところ、ガス透過は認められなかった。また、抗折強度は90kgf/mm<sup>2</sup>以上であった。

【0046】実施例2

4モル%の酸化セリウムを含む結晶子径0.2μmのジルコニア粉体100質量部に、実施例1で用いたのと同じアクリル系共重合体バインダー15質量部およびトルエン/メチルエチルケトン（1/1）混合溶剤50質量部を加え、ボールミルにより混練してスラリーを得た。このスラリーを使用し、実施例1と同様にドクターブレード法によって成形し、ジルコニアグリーンシート[C]を得た。

【0047】別に、平均粒子径55μmのアルミナ粉体100質量部に、上記と同じアクリル系共重合体バインダーを8質量部およびトルエン/メチルエチルケトン（1/1）混合溶剤40質量部を加え、以下、上記と同様に0.1mm厚のアルミナグリーンシート[D]を得た。

【0048】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に400mm角のアルミナグリーンシート[D]を載せ、更にその上にジルコニアグリーンシート[C]を重ねて1520℃で2時間焼成した。得られたジルコニアシートは厚さが0.2mm、サイズが250mm角でしわや反りのない平坦なシートであった。

【0049】このジルコニアシートについて、窒素ガスを用いてガス透過率を測定したところ、ガス透過は認められなかった。また、抗折強度は80kgf/mm<sup>2</sup>以上であった。

【0050】実施例3

10モル%の酸化カルシウムを含む結晶子径0.3μmのジルコニア粉体100質量部に、ビニルブチラール樹脂12質量部、可塑剤としてフタル酸ジオクチル4質量部、ソルビタンエステル系分散剤1質量部、トルエン/メチルエチルケトン/2-プロパノール（2/2/1）混合溶剤50質量部を加え、ボールミルにより混練して

スラリーを得た。このスラリーを使用し、実施例1と同様にドクターブレード法で成形し、ジルコニアグリーンシート[E]を得た。

【0051】別に、平均粒子径 $55\mu\text{m}$ のアルミナ粉体100質量部に、上記と同じビニルブチラール樹脂10質量部およびトルエン/メチルエチルケトン/2-プロパノール(2/2/1)混合溶剤40質量部を加え、以下、上記と同様にして0.15mm厚のアルミナグリーンシート[F]を得た。

【0052】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に400mm角のアルミナグリーンシート[F]を載せ、更にその上にジルコニアグリーンシート[E]を重ねて1600℃で2時間焼成した。得られたジルコニアシートは、厚さが0.6mm、サイズが300mm角でしわや反りのない平坦なシートであった。

【0053】このジルコニアシートについて、窒素ガスを用いてガス透過率を測定したところ、ガス透過は認められなかった。

#### 【0054】実施例4

実施例1で得たジルコニアグリーンシート[A]とアルミナグリーンシート[B]とを400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に、図3に示すように、交互にそれぞれ3枚、合計6枚重ねて1500℃で2時間焼成した。得られた3枚のジルコニアシートは厚さ、が0.25mm、サイズが230mm角でしわや反りのない平坦なシートであった。

【0055】このジルコニアシートについて、窒素ガスを用いてガス透過率を測定したところ、ガス透過は認められなかった。また、抗折強度はいずれも $90\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上であった。

#### 【0056】比較例1

実施例1で得たジルコニアグリーンシート[A]を400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に載せ、ジルコニアグリーンシートとアルミナ多孔質板の間にアルミナグリーンシートを挟まずに1500℃で2時間焼成した。得られたジルコニアシートの表面には傷状の小さな凹凸が生じ、またアルミナ多孔質板の微小な破片がジルコニアシートに融着した。

#### 【0057】比較例2

3モル%の酸化イットリウムを含む結晶子径 $0.02\mu\text{m}$ のジルコニア粉体100質量部に、実施例1で用いたのと同じアクリル系共重合体バインダー30質量部およびトルエン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤90質量部を加え、ボールミルにより混練してスラリーを得た。このスラリーを脱気して粘度調整した後、ドクターブレード法により成形し、100℃で1時間乾燥してジルコニアグリーンシート[G]を得たが、グリーンシートの表面に細かなクラックが発生した。そこで、バインダーを35質量部に増量して、以下、上記と同様にしてジルコニアグリーンシート[H]を得た。

【0058】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に、実施例2で得た400mm角のアルミナグリーンシート[D]を載せ、更にその上にジルコニアグリーンシート[H]を重ねて1500℃で3時間焼成した。この時、脱脂終了後のジルコニアシートには大きいうねりや反りが生じており、焼成後もこの大きいうねりや反りが残り平坦なシートは得られなかった。抗折強度は $30\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以下であった。

#### 【0059】比較例3

6モル%の酸化カルシウムを含む結晶子径 $0.6\mu\text{m}$ のジルコニア粉体100質量部に、実施例1で用いたのと同じアクリル系共重合体バインダー15質量部およびトルエン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤45質量部を加えてボールミルにより混練してスラリーを得た。このスラリーを脱気して粘度調整した後、ドクターブレード法によってシート状に成形し、100℃で1時間乾燥してジルコニアグリーンシート[I]を得た。

【0060】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に、実施例2で得た400mm角のアルミナグリーンシート[D]を載せ、さらにその上にジルコニアグリーンシート[I]を重ねて1700℃で2時間焼成した。得られたジルコニアシートは強度が弱く、また、ガスの透過も認められ、緻密質にはなっていなかった。

#### 【0061】比較例4

平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ のアルミナ粉体100質量部に、実施例1で用いたのと同じアクリル系共重合体バインダー22質量部、フタル酸ジブチル1質量部およびトルエン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤80質量部を加え、ボールミルにより混練した後、ドクターブレード法によってシート状に成形し、100℃で1時間乾燥して0.12mm厚のアルミナグリーンシート[J]を得た。

【0062】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に400mm角のアルミナグリーンシート[J]を載せ、更にその上に実施例2で得られたジルコニアグリーンシート[C]を重ねて1500℃で2時間焼成した。この時、脱脂終了後のアルミナシートには大きいうねりや反りが生じており、このためジルコニアシートにもうねりや反りが生じ、焼成後もこのうねりや反りが残り平坦なジルコニアシートは得られなかった。また、ジルコニアシートにアルミナシートの小片が付着していた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】焼成用敷板の上に載せたジルコニアグリーンシートとアルミナグリーンシートとの配置例である。

【図2】焼成用敷板の上に載せたジルコニアグリーンシートとアルミナグリーンシートとの他の配置例である。

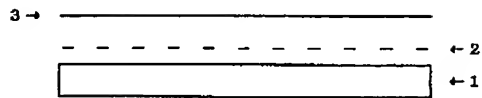
【図3】焼成用敷板の上に載せたジルコニアグリーンシートとアルミナグリーンシートとの更に他の配置例であ

る。

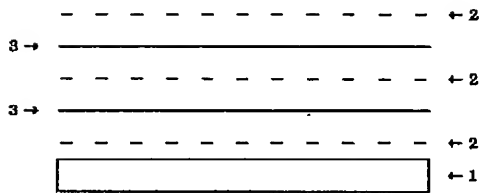
【符号の説明】

1 焼成用敷板

【図1】



【図3】

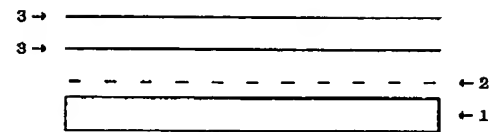


\* 2 アルミナグリーンシート

3 ジルコニアグリーンシート

\*

【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平1-131448 (JP, A)  
 特開 昭63-190755 (JP, A)  
 特開 平3-141156 (JP, A)  
 特開 平1-111769 (JP, A)  
 特開 平2-120281 (JP, A)  
 特開 昭63-176359 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C04B 35/42 - 35/49

C04B 35/64

CA (STN)

REGISTRY (STN)



\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The constituent for zirconia green sheets characterized by consisting of the zirconium dioxide fine particles, the (B) binder, and the (C) solvent containing at least one sort chosen from yttrium oxide, cerium oxide, magnesium oxide, and a calcium oxide, and being in the range whose diameter of microcrystal of these zirconium dioxide fine particles (A) is 0.05-0.5 micrometers.

[Claim 2] (A) The zirconia green sheet which comes to fabricate the constituent for zirconia green sheets which consists of the zirconium dioxide fine particles, the (B) binder, and the (C) solvent containing at least one sort chosen from yttrium oxide, cerium oxide, magnesium oxide, and a calcium oxide, and is in the range whose diameter of microcrystal of these zirconium dioxide fine particles (A) is 0.05-0.5 micrometers in the shape of a sheet.

[Claim 3] (A) The zirconia sheet which consists of the zirconium dioxide fine particles, the (B) binder, and the (C) solvent containing at least one sort chosen from yttrium oxide, cerium oxide, magnesium oxide, and a calcium oxide, places the zirconia green sheet which comes to fabricate the constituent for zirconia green sheets in the range whose diameter of microcrystal of these zirconium dioxide fine particles (A) is 0.05-0.5 micrometers in the shape of a sheet on the side plates for baking, and is calcinated and obtained at the temperature of the range of 1200-1700 degrees C.


[Claim 4] The zirconia sheet according to claim 3 whose gas permeability of the thickness direction the area of 0.1-1mm and a sheet flat surface is the substantia-compacta zirconia sheet of zero substantially or more [ 200cm ] in two for thickness.

[Claim 5] (A) The manufacture approach of the zirconia sheet characterized by to consist of the zirconium dioxide fine particles, the (B) binder, and the (C) solvent containing at least one sort chosen from yttrium oxide, cerium oxide, magnesium oxide, and a calcium oxide, to fabricate the constituent for zirconia green sheets in the range whose diameter of microcrystal of these zirconium dioxide fine particles (A) is 0.05-0.5 micrometers in the shape of a sheet, to place the obtained zirconia green sheet on the side plates for baking, and to calcinate at the temperature of the range of 1200-1700 degrees C.

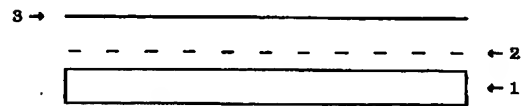
[Claim 6] The manufacture approach of a zirconia sheet according to claim 5 of calcinating the slurry which consists of a binder of the range per [ 5 ] alumina fine particles with a mean particle diameter of 1 micrometers or more and these alumina fine-particles 100 weight section - of 20 weight sections, and a solvent between a zirconia green sheet and the side plates for baking on both sides of the alumina green sheet which fabricates in the shape of a sheet and is obtained.

---

[Translation done.]

Drawing selection drawing 1 

---



[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the constituent for zirconia green sheets, the zirconia green sheet which fabricates this constituent and is obtained, the zirconia sheet which calcinates this zirconia green sheet and is obtained, and its manufacture approach. This zirconia sheet is the substantia compacta, and since it can manufacture in large-sized size, it can be suitably used as a machine member, the Building Department material, a solid-electrolyte membrane, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] What fabricated the zirconia tabular and in the shape of a sheet by the outstanding mechanical strength, toughness, abrasion resistance, chemical resistance, corrosion resistance, etc. is used for the setter for a structural material, a cutter, and capacitor material baking etc. by the outstanding oxygen ion conductivity as solid-electrolyte membranes, such as an oxygen sensor and a humidity sensor, again. Furthermore, it inquires also as a solid-electrolyte membrane for fuel cells in recent years.

[0003] Although the ceramics of the shape of tabular or a sheet is manufactured by the pressing method, the extrusion-molding method, the cast slurry method, the doctor blade method, etc., generally the doctor blade method is especially adopted as manufacture of a ceramic green sheet 1mm or less for thickness 2mm or less.

[0004] The ceramic sheet by the doctor blade method places a green sheet on the about [ alumina 80% ] general-purpose side plates for porosity baking, finishes setting up these side plates in the shape of a plate further, and is calcinated and got by the batch type or the continuation target. In this case, it contracts, while a green sheet calcinates, and side plates and friction may be caused and transformed or a blemish may attach them. For this reason, the green sheet is carried and calcinated on the side plates which covered with ceramic powder in order to reduce frictional resistance etc.

[0005] The upper limit of the zirconia sheet by which current manufacture is carried out is about 140mm angle extent, and this is calcinated using the precise side plates for baking (the upper limit which can be manufactured; 200mm angle) which consist of 99% or more of quality of an alumina. Furthermore, when it is going to manufacture a big zirconia sheet, the above-mentioned porosity side plates which can be manufactured to the magnitude of 300-600mm angle must be used.

[0006] On the other hand, the diameter of microcrystal of the zirconia fine particles used as a fine ceramics raw material is quite small as compared with alumina fine particles etc., consequently the specific surface area of zirconia fine particles is large as compared with alumina fine particles etc. For this reason, when manufacturing the Plastic solid which uses zirconia fine particles as a raw material, abundant use of the binder must be carried out compared with the case where an alumina is used as a raw material. Furthermore, in a doctor blade method, there is an inclination for a binder to be used so much as compared with other fabricating methods, for burning shrinkage to be large as compared with an alumina etc., and for a wave and curvature to tend to go into a sheet surface in the state of a glow riser, from the point of the fluidity of a slurry, or shaping by ordinary pressure, and as a sheet becomes large, this inclination becomes larger.

[0007] moreover, when the above-mentioned zirconia green sheet tends to be calcinated and it is going to manufacture a zirconia sheet and the substantia-compacta zirconia sheet which is large-sized and has reinforcement especially Since the above-mentioned general-purpose porosity side plates must be used, in order to improve (2) slipping which a blemish tends to generate in a sheet surface since the side plates for (1) baking are porosity When a green sheet is calcinated using the side plates which covered with ceramic powder, workability -- wrong -- ceramic powder becomes easy to fix \*\* on a sheet -- (3) General-purpose large-sized side plates have many things of the presentation containing

many silicas etc. There were problems, like there is possibility of a silica and an impurity component moving during baking and polluting a zirconia sheet, and especially the thing for which the large-sized sheet beyond 200mm angle is manufactured with the sufficient yield was about difficult beyond 140mm angle.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, as for the purpose of this invention, a zirconia sheet, especially thickness have the area of 0.1-1mm and a sheet flat surface in the suitable constituent for zirconia green sheets for that manufacture, the zirconia green sheet which fabricates this constituent and is obtained, and offering the manufacture approach of this substantia-compacta zirconia further at the substantia-compacta zirconia sheet of two or more [ 200cm ] whose gas permeability of the thickness direction it is large-sized, there is reinforcement and is zero substantially, and a list.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The diameter of microcrystal and mean particle diameter of fine particles for which this invention persons use the above-mentioned purpose, The result of having examined wholeheartedly the means for avoiding the trouble of general-purpose porosity side plates in a list, Come to contain at least one sort chosen from yttrium oxide, cerium oxide, a magnesium oxide, and a calcium oxide. The zirconia green sheet which fabricated the slurry from which the diameter of microcrystal adds a binder and a solvent to the zirconium dioxide fine particles which are 0.05-0.5 micrometers, and is obtained in the shape of a sheet is carried on the side plates for baking. By calcinating in a 1200-1700-degree C temperature requirement, further between the above-mentioned zirconia green sheet and the side plates for baking It became clear that it could attain by calcinating the slurry containing alumina fine particles and a binder with a mean particle diameter of 1 micrometers or more on both sides of the alumina green sheet fabricated in the shape of a sheet.

[0010] This invention consists of the zirconium dioxide fine particles, the (B) binder, and the (C) solvent containing at least one sort chosen from (A) yttrium oxide, cerium oxide, magnesium oxide, and a calcium oxide, and relates to the constituent for zirconium green sheets characterized by being in the range whose diameter of microcrystal of these zirconium dioxide fine particles (A) is 0.05-0.5 micrometers.

[0011] Furthermore, this invention relates to the zirconia green sheet which fabricates the above-mentioned constituent for zirconium green sheets in the shape of a sheet, and is obtained.

[0012] Furthermore, this invention places the above-mentioned zirconia green sheet on the side plates for baking, and relates to the zirconia sheet calcinated and obtained in a 1200-1700-degree C temperature requirement.

[0013] Furthermore, this invention relates to the manufacture approach of the zirconia sheet characterized by placing the above-mentioned zirconia green sheet on the side plates for baking, and calcinating in a 1200-1700-degree C temperature requirement.

[0014] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0015] Especially a limit may not be in the configuration of the zirconia sheet of this invention, and any are sufficient as a square, a rectangle, a round shape, etc. Moreover, although there is especially no limit also about the dimension, in the case of one-side 14-15cm or more and a rectangle, in the case of a square, the zirconia sheet of the large-sized size which can manufacture the zirconia sheet of large-sized size according to this invention, and is said here is more than 16cmphi, when [ , such as 20cm of long sides, and 10cm or more of shorter sides etc., ] circular, and the thickness is the sheet of the range of 0.2-0.5mm preferably 0.1-1mm.

[0016] As for the zirconia sheet of this invention, the value to which the gas permeability of the thickness direction which the gas permeability of the thickness direction is the substantia-compacta zirconia sheet of zero substantially, and is said here measured the substantia-compacta zirconia sheet of zero with the gas permeability measuring device using air, oxygen, or nitrogen in ordinary temperature substantially says the thing of the precise sheet which is zero substantially.

[0017] The zirconium dioxide fine particles (component (A)) used for the constituent for zirconia green sheets of this invention are the partial stabilization zirconium dioxide fine particles or full stabilization zirconium dioxide fine particles which comes to carry out specified quantity content of at least one sort chosen from yttrium oxide, cerium oxide, a magnesium oxide, and a calcium oxide.

[0018] Although it cannot generally specify since the content of at least one sort of oxides chosen from the yttrium oxide, the cerium oxide, magnesium oxide, and calcium oxide in the zirconium dioxide fine particles used by this invention changes according to extent of stabilization, the class of oxide, etc., it is the 2-20-mol range of % to a zirconium dioxide, for example, in the case of yttrium oxide, it is usually suitable to use it in [ 2-10 mol ] %.

[0019] 0.05-0.5 micrometers of 0.06-0.3 micrometers of diameters of microcrystal of the zirconium dioxide fine particles of a component (A) are 0.1-0.2 micrometers more preferably. When the diameter of microcrystal uses the

minute fine particles which are less than 0.04 micrometers, abundant use of the binder must be carried out for zirconia green sheet production, contraction is large, and neither curvature nor a wave becomes easy to generate and is desirable on the zirconia sheet obtained. When the diameter of microcrystal uses the powder exceeding 0.5 micrometers, although there is little amount of the binder used and it ends, a degree of sintering worsens, and a precise sheet is hard to obtain and is not on the other hand, desirable [ amount ].

[0020] The zirconium dioxide fine particles of a component (A) For example, a zirconium compound, And in case aqueous ammonia is added to the mixed water solution containing at least one sort of compounds chosen from an yttrium, a cerium, magnesium, and calcium and it cheats out of a neutralization coprecipitation reaction at a continuation circulation ceremony Precipitation is made to form pH of the solution in reaction time the range of 7.5-12.5, and by [ desirable ] giving a \*\*\*\*\* continuation target a neutralization coprecipitation reaction, keeping it constant in 8-9.5. These settlings can be separated, it can dry, a zirconia hydrate can be obtained, and this hydrate can be obtained by the range of 800-1300 degrees C, and the approach of calcinating in 1000-1200 degrees C preferably. As the above-mentioned zirconium compound, an yttrium compound, a cerium compound, a magnesium compound, and a lime compound, compounds which calcinate and can turn into an oxide, such as those carbonates and a hydroxide, can be used.

[0021] Moreover, the zirconium dioxide fine particles of a component (A) can be added and mixed, and can also prepare at least one sort of oxide fine particles chosen as zirconium dioxide fine particles from the yttrium oxide, the cerium oxide, magnesium oxide, and calcium oxide of the specified quantity so that it may become the presentation of desired partial stabilization zirconium fine particles or full stabilization zirconium fine particles.

[0022] In addition, generally, as a property item of zirconium dioxide fine particles, although mean particle diameter is used well, since this particle diameter has minute microcrystal, it is the secondary particle condensed according to the fan day WARUSU force etc., and this can carry out amalgam decomposition to microcrystal (primary particle) substantially by crack processing etc. "The diameter of microcrystal" which can set this invention means the pitch diameter of the above-mentioned primary particle, and "mean particle diameter" means the pitch diameter of the above-mentioned secondary particle.

[0023] this invention -- setting -- the zirconium dioxide fine particles of the above-mentioned component (A) -- a binder (component (B)) and a solvent (component (C)) -- further, a dispersant, a plasticizer, etc. are blended if needed, it slurs with means, such as the usual ball mill method, and the constituent for zirconia green sheets is prepared.

[0024] Especially a limit can be used as a binder of a component (B), choosing it from organic or the inorganic binder which there is not and is generally used suitably. As an organic binder, celluloses, such as an ethylene system copolymer, a styrene system copolymer, acrylate and a methacrylate system copolymer, a vinyl acetate system copolymer, a maleic-acid system copolymer, vinyl butyral resin, vinyl acetal resin, vinyl-formal resin, vinyl alcohol resin, waxes, and ethyl cellulose, can be used, for example. Among these from points, such as the moldability of a green sheet, and reinforcement, pyrolysis nature at the time of baking Methyl acrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, Butyl acrylate, methylpropyl acrylate, cyclohexyl acrylate, The alkyl acrylate which has a with a carbon numbers [ , such as 2-ethylhexyl acrylate, ] of ten or less alkyl group And methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, Methylpropyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, DESHIRU methacrylate, dodecyl methacrylate, lauryl methacrylate, At least one sort of acrylate (meta) monomers and the acrylic acid (meta) which are chosen from the alkyl methacrylate which has a with a carbon numbers [ , such as cyclohexyl methacrylate, ] of 20 or less alkyl group, Make at least one sort of carboxyl group content monomers, such as maleic-acid half ester, such as a maleic acid and mono-isopropyl maleate, copolymerize, and are obtained. 20000-200000, and the acrylate system copolymer that are 50000-100000 more preferably (meta) are suitably used for number average molecular weight. Even if independent, two or more sorts can also use these organic binder, mixing.

[0025] Moreover, it is also possible as an inorganic binder independent or to mix and use it in a zirconia sol, a silica sol, alumina sol, a titania sol, etc.

[0026] The amount of the binder used of a component (B) is 10 - 30 weight section to the zirconium dioxide fine-particles 100 weight section of a component (A), and is 15 - 20 weight section preferably. When the reinforcement and flexibility of a green sheet become inadequate when the amount of the binder used is under 10 weight sections and 30 weight sections are exceeded, while the viscosity control of a slurry becomes difficult, it becomes easy to produce curvature and a wave on the sheet after baking.

[0027] Water or an organic solvent is chosen by the solubility of the binder of the component (B) to be used as a solvent of a component (C). As an organic solvent, it is suitably chosen from acetic ester, such as aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as ketones, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, 2-propanol, 1-butanol, and 1-hexanol, an acetone, and 2-butanone, a pentane, a hexane, and a heptane, benzene, toluene, a xylene,

and ethylbenzene, methyl acetate, ethyl acetate, and butyl acetate. Even if independent, two or more sorts can also use these solvents, mixing.

[0028] What is necessary is just to determine the amount of the solvent used that 20-200poise of viscosity of a slurry will usually serve as the range of 50-100poise preferably especially, although the amount of the solvent used can be suitably determined in relation with the viscosity of the above-mentioned slurry, i.e., the constituent for zirconium green sheets.

[0029] In preparation of the above-mentioned slurry, amalgam decomposition of the zirconia fine particles of a component (A), In order to improve distribution Polyelectrolytes, such as polyacrylic acid and polyacrylic acid ammonium, The copolymer and its ammonium salt, or the amine salt of organic acids, such as a citric acid and a tartaric acid, an isobutylene or styrene, and a maleic anhydride, The dispersant which consists of a copolymer, its ammonium salt, etc. of a butadiene and a maleic anhydride, The plasticizer which consists of glycols and glycol ether, such as phthalic ester, such as dibutyl phthalate for giving flexibility to a green sheet and a dioctyl phthalate, and propylene glycol, can be added if needed.

[0030] If preparation of the slurry by the usual ball mill method is explained as an example To a ball mill, the zirconium dioxide fine particles of a component (A), the binder of a component (B), and the solvent of a component (C), Furthermore, a dispersant, a surfactant, a defoaming agent, a wetting agent, a plasticizer, etc. are thrown into coincidence if needed. Or zirconia fine particles, a solvent, and after feeding the dispersant into the ball mill and carrying out preliminary distribution if needed further, respond to a binder, respond to a pan at the need, and a surfactant, a defoaming agent, a plasticizer, etc. are thrown in. Preferably, distributed mixing is carried out more preferably for 12 hours or more, and a slurry is obtained for 1 hour or more.

[0031] Thus, after casting the obtained constituent for zirconia green sheets on high polymer films, such as polyethylene terephthalate (PET), by the usual method of application, for example, a doctor blade method etc., it dries and a zirconia green sheet is prepared. It is suitable for the thickness of this zirconia green sheet to consider as within the limits of 0.1-2mm in consideration of the thickness of a zirconia sheet.

[0032] Thus, when manufacturing the zirconia sheet of large-sized size, especially the obtained zirconia green sheet is placed on the general-purpose side plates for baking of the magnitude of 300-600mm angle, for example, a porosity alumina plate, and is calcinated in a 1200-1700-degree C temperature requirement.

[0033] In this invention, in order to avoid problems, such as damage on the sheet surface accompanying use of the above mentioned porosity side plates, it is desirable to calcinate the slurry containing the binder and solvent of the range of alumina fine particles with a mean particle diameter of 1 micrometers or more, and per [ 5 ] this alumina fine-particles 100 weight section - 20 weight sections between a zirconia green sheet and the side plates for baking on both sides of the alumina green sheet fabricated in the shape of a sheet.

[0034] This alumina content slurry can be prepared by the same approach as preparation of said zirconium dioxide content slurry, i.e., the constituent for zirconium green sheets. As a binder, although either organic or an inorganic binder can be used, it is desirable to use the same organic binder with having used it for preparation of a zirconium dioxide content slurry especially. This is because it prevents that a check and curvature generate aging of the pyrolysis of the binder in an alumina green sheet on the zirconia sheet obtained by making it in agreement with it of a zirconia green sheet and a flat sheet is obtained.

[0035] Moreover, as a solvent used for preparation of an alumina content slurry, what was illustrated as an object for preparation of a zirconium dioxide content slurry can be used.

[0036] 1 micrometers or more of mean particle diameter of the alumina fine particles used for preparation of the above-mentioned alumina content slurry are 3-100 micrometers preferably. The reason for using the alumina fine particles which have the mean particle diameter of this range is for lessening the amount of binders which makes sintering temperature of alumina fine particles higher than that of zirconium dioxide fine particles, and enables it to disregard the effect on the zirconia sheet by contraction of alumina fine particles, and is used for preparation of an alumina content slurry. The temperature region which the mean particle diameter of alumina fine particles contracts in less than 1 micrometer for sintering of the zirconium dioxide fine particles whose diameter of microcrystal is 0.04-0.5 micrometers, and the temperature region contracted for sintering of alumina fine particles lap greatly, and curvature, a wrinkling, a wave, etc. are easy to be generated and are not desirable on the substantia-compacta zirconia sheet obtained.

[0037] the amount of the binder used in preparation of an alumina content slurry -- per [ 5 ] alumina fine-particles 100 weight section - 20 weight sections -- it is 8 - 15 weight section preferably.

[0038] Although the same approach as shaping of a zirconia green sheet may be used for shaping of an alumina green sheet, for zirconia sheet production of large-sized size, it is thinner than a zirconia green sheet, and it is desirable to



consider as the green sheet whose thickness is about 0.05-0.2mm.

[0039] The concrete configuration method of the alumina green sheet and zirconia green sheet at the time of manufacturing a zirconia sheet using an alumina green sheet is shown in drawing 1 -3.

[0040] In the approach shown in drawing 1 , the alumina green sheet 2 is set on side plates 1, and the zirconia green sheet 3 is set and calcinated on it. In the approach shown in drawing 2 , the alumina green sheet 2 is set on side plates 1, and the zirconia green sheet 3 of two or more sheets (drawing two sheets) is set and calcinated on it. Moreover, in the approach shown in drawing 3 , on side plates 1, the alumina green sheet 2 and two or more zirconia green sheets 3 (in drawing, the alumina green sheet 2 is three sheets, and the zirconia green sheet 3 is two sheets) are set by turns, and are calcinated.

[0041] Thus, in usual baking equipment, for example, an electric furnace, or a gas furnace, after carrying out the temperature up of the alumina green sheet and zirconia green sheet which have been arranged with 0.1-10-degree-C programming rate for /, 1200-1700 degrees C, they are held to a 1400-1600-degree C temperature requirement for 0.5 hours or more, and are preferably calcinated to it. If the process which carries out a temperature up preferably by 0.1-5-degree-C/as a cleaning process with 0.5-2-degree-C programming rate for /is established at this time, a check and the substantia-compacta zirconia sheet of large-sized size without a crack will be obtained.

[0042] Especially the zirconia sheet of large-sized size is excellent in many properties, such as a mechanical strength, opposite impact nature, and a repeat thermal load, and the zirconia sheet of this invention, and since thickness is a thin film 1mm or less, it can be used for a ceramic product, a capacitor material, the setter for sintered-metal baking, a kiln furniture or a fireproof heat insulator, a wallplate, the covering material of a plastic, a surface plate, and a pan as a solid-electrolyte membrane for fuel cells etc. It can be heavy, the point that heat capacity is large can be conquered, and especially the zirconia sheet of this invention can be used for various applications which are the faults of the usual high density zirconia ceramics and which demonstrated the property of a zirconia.

[0043]

[Effect] By using the zirconia green sheet of this invention, the substantia compacta zirconia sheet thin in large-sized size whose gas permeability to the thickness direction is moreover zero substantially is obtained. Moreover, this zirconia sheet has neither a wave nor curvature, and is carrying out the flat front face.

[0044] The substantia-compacta zirconia sheet which there is no blemish in a sheet front face, and does not contain the impurity from the side plates for baking on it by the approach of this invention by placing an alumina green sheet between the side plates for baking and a zirconia green sheet can be manufactured. Moreover, since the activity which covers with ceramic powder like a conventional method is not needed, workability is good.

[0045] The zirconia sheet of this invention is lightweight at a thin shape, and holds properties, such as a mechanical strength which was moreover excellent in zirconia original.

[0046]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained still more concretely.

[0047] The partially aromatic solvent (1/1-fold quantitative ratio) 50 weight section of toluene/methyl ethyl ketone was added as 18 weight sections and a solvent by solid content, the acrylic copolymer binder which carried out the polymerization of the mixed monomer which becomes the zirconia fine-particles 100 weight section of 0.12 micrometers of diameters of microcrystal containing a 13 mol % [ of examples ] oxidization yttrium from ethyl acrylate, laurylacrylate, and a methacrylic acid, and obtained it was kneaded with the ball mill, and the slurry was obtained. This slurry was deaerated, and it fabricated in the shape of a sheet with the doctor blade method after the \*\* tone, it dried at 100 degrees C for 1 hour, and the zirconia green sheet [A] was obtained.

[0048] 15 weight sections, and toluene / methyl-ethyl-ketone (1/1-fold quantitative ratio) partially aromatic solvent 40 weight section were independently added to the alumina fine-particles 100 weight section with a mean particle diameter of 2 micrometers by having made the same binder as the above into solid content, and the alumina green sheet [B] of 0.1mm thickness was hereafter obtained like the above.

[0049] Subsequently, the alumina green sheet [B] of 400mm angle was carried on the alumina porosity plate of 400mm angle and 30mm thickness, and the zirconia green sheet [A] was further calcinated at 1500 degrees C within the electric furnace in piles on it for 2 hours. The obtained zirconia sheet was a flat sheet in which thickness does not have 0.25mm on 230mm square, and neither a wrinkling nor curvature has magnitude.

[0050] Gas transparency was not accepted, although it was with air about this zirconia sheet and gas permeability was measured. Moreover, anti-chip box reinforcement was two or more [ 90 kgf(s)/mm ].

[0051] The same acrylic copolymer binder 15 weight section, and toluene / methyl-ethyl-ketone (1/1) partially aromatic solvent 50 weight section were added to the zirconia fine-particles 100 weight section of 0.2 micrometers of diameters of microcrystal containing 24 mol % of the cerium oxide of examples with having used for the example 1, it kneaded

with the ball mill, and the slurry was obtained. This slurry was fabricated with the doctor blade method like the example 1, and the zirconia green sheet [C] was obtained.

[0052] Independently, 8 weight sections, and toluene / methyl-ethyl-ketone (1/1) partially aromatic solvent 40 weight section were added for the same acrylic copolymer binder as the above to the alumina fine-particles 100 weight section with a mean particle diameter of 55 micrometers, and the alumina green sheet [D] of 0.1mm thickness was hereafter obtained like the above.

[0053] Subsequently, the alumina green sheet [D] of 400mm angle was carried on the alumina porosity plate of 400mm angle and 30mm thickness, and the zirconia green sheet [C] was further calcinated at 1520 degrees C in piles on it for 2 hours. The obtained zirconia sheet was a flat sheet in which thickness does not have 0.2mm on 250mm square, and neither a wrinkling nor curvature has magnitude.

[0054] Gas transparency was not accepted, although it was with nitrogen gas about this zirconia sheet and gas permeability was measured. Moreover, anti-chip box reinforcement was two or more [ 80 kgf(s)/mm ].

[0055] The dioctyl-phthalate 4 weight section, the sorbitan ester system dispersant 1 weight section, and toluene / methyl ethyl ketone / 2-propanol (2/2/1) partially aromatic solvent 50 weight section were added to the zirconia fine-particles 100 weight section of 0.3 micrometers of diameters of microcrystal containing 310 mol % of the calcium oxide of examples as the vinyl-butyril-resin 12 weight section and a plasticizer, it kneaded with the ball mill, and the slurry was obtained. This slurry was fabricated with the doctor blade method like the example 1, and the zirconia green sheet [E] was obtained.

[0056] Independently, the same vinyl-butyril-resin 10 weight section as the above, and toluene / methyl ethyl ketone / 2-propanol (2/2/1) partially aromatic solvent 40 weight section were added to the alumina fine-particles 100 weight section with a mean particle diameter of 55 micrometers, and the alumina green sheet [F] of 0.15mm thickness was hereafter obtained like the above.

[0057] Subsequently, the alumina green sheet [F] of 400mm angle was carried on the alumina porosity plate of 400mm angle and 30mm thickness, and the zirconia green sheet [E] was further calcinated at 1600 degrees C in piles on it for 2 hours. The obtained zirconia sheet was a flat sheet in which thickness does not have 0.6mm on 300mm square, and neither a wrinkling nor curvature has magnitude.

[0058] Gas transparency was not accepted, although it was with nitrogen gas about this zirconia sheet and gas permeability was measured.

[0059] On the alumina porosity plate of 400mm angle and 30mm thickness, as shown in drawing 3 , a total of three the zirconia green sheets [A] and alumina green sheets [B] which were obtained in the example 4 example 1 was calcinated at 1500 degrees C in piles by turns for 2 hours, respectively. [ six ] The obtained zirconia sheet of three sheets was a flat sheet in which thickness does not have 0.25mm on 230mm square, and neither a wrinkling nor curvature has magnitude.

[0060] Gas transparency was not accepted although gas permeability was measured about this zirconia sheet using nitrogen gas. Moreover, each anti-chip box reinforcement was two or more [ 90 kgf(s)/mm ].

[0061] The zirconia green sheet [A] obtained in the example of comparison 1 example 1 was carried on the alumina porosity plate of 400mm angle and 30mm thickness, and it calcinated at 1500 degrees C for 2 hours, without inserting an alumina green sheet between a zirconia green sheet and an alumina porosity plate. Small blemish-like irregularity arose in the front face of the obtained zirconia sheet, and the minute fragment of an alumina porosity plate welded to the zirconia sheet.

[0062] The same acrylic copolymer binder 30 weight section, and toluene / methyl-ethyl-ketone (1/1) partially aromatic solvent 90 weight section were added to the zirconia fine-particles 100 weight section of 0.02 micrometers of diameters of microcrystal containing a 23 mol % [ of examples of a comparison ] oxidization yttrium with having used for the example 1, it kneaded with the ball mill, and the slurry was obtained. Although deaerated this slurry, it fabricated with the doctor blade method after the \*\* tone, it dried at 100 degrees C for 1 hour and the zirconia green sheet [G] was obtained, the fine crack occurred on the surface of the green sheet. Then, the quantity of a binder was increased in 35 weight sections, and the zirconia green sheet [H] was hereafter obtained like the above.

[0063] Subsequently, the alumina green sheet [D] of 400mm angle and 400mm angle acquired in the example 2 on the alumina porosity plate of 30mm thickness was carried, and the zirconia green sheet [H] was further calcinated at 1500 degrees C in piles on it for 3 hours. At this time, a large wave and large curvature had arisen on the zirconia sheet after cleaning termination, also even in after baking, this large wave and large curvature remained, and the flat sheet was not obtained. Anti-chip box reinforcement was two or less [ 30 kgf(s)/mm ].

[0064] The same acrylic copolymer binder 15 weight section, and toluene / methyl-ethyl-ketone (1/1) partially aromatic solvent 45 weight section were added with having used for the zirconia fine-particles 100 weight section of 0.6



micrometers of diameters of microcrystal containing 36 mol % of the calcium oxide of examples of a comparison in the example 1, it kneaded with the ball mill, and the slurry was obtained. This slurry was deaerated, and it fabricated with the doctor blade method after the \*\* tone, it dried at 100 degrees C for 1 hour, and the zirconia green sheet [I] was obtained.

[0065] Subsequently, the alumina green sheet [D] of 400mm angle and 400mm angle acquired in the example 2 on the alumina porosity plate of 30mm thickness was carried, the zirconia green sheet [I] was further piled up on it, and it calcinated at 1700 degrees C for 2 hours. The obtained zirconia sheet had weak reinforcement, and transparency of gas was also accepted, and it had not become the substantia compacta.

[0066] After adding the same acrylic copolymer binder 22 weight section, the dibutyl phtalate 1 weight section, and toluene / methyl-ethyl-ketone (1/1) partially aromatic solvent 80 weight section with having used for the alumina fine-particles 100 weight section with example of comparison 4 mean particle diameter of 0.6 micrometers in the example 1 and kneading with a ball mill, it fabricated with the doctor blade method, it dried at 100 degrees C for 1 hour, and the alumina green sheet [J] of 0.12mm thickness was obtained.

[0067] Subsequently, the alumina green sheet [J] of 400mm angle was carried on the alumina porosity plate of 400mm angle and 30mm thickness, and the zirconia green sheet [C] further obtained in the example 2 on it was calcinated at 1500 degrees C in piles for 2 hours. At this time, a large wave and large curvature arose on the alumina sheet after cleaning termination, for this reason, kneading and curvature have already arisen on the zirconia sheet, also even in after baking, this wave and curvature remained, and the flat zirconia sheet was not obtained. Moreover, the wafer of an alumina sheet adhered to the zirconia sheet.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an example [ green sheet / which carried on the side plates for baking / the zirconia green sheet and alumina green sheet ] of arrangement.

[Drawing 2] It is an example [ green sheet / which carried on the side plates for baking / the zirconia green sheet and alumina green sheet ] of arrangement.

[Drawing 3] It is an arrangement example of the zirconia green sheet and alumina green sheet which carried on the side plates for baking.

[Description of Notations]

- 1 Side Plates for Baking
- 2 Alumina Green Sheet
- 3 Zirconia Green Sheet

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

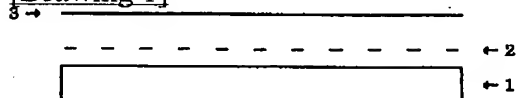
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

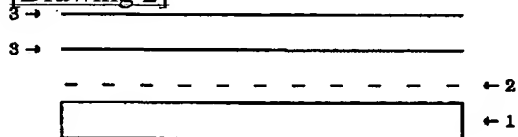
DRAWINGS

---

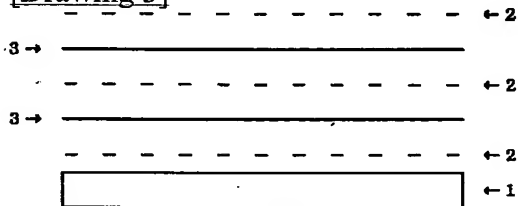
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]